

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
22 février 2001 (22.02.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/12899 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>:

D21H 17/70, D21C 9/00, D21H 17/67

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): FORT  
JAMES FRANCE [FR/FR]; 11, route Industrielle,  
F-68320 Kunheim (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR00/02123

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): JOISSON,  
Didier [FR/FR]; 7, rue de la Fecht, F-67127 Sainte Croix  
en Plaine (FR). RICHARD, Christian [FR/FR]; 10, im-  
passe du Chardonnet, F-73000 Chambéry (FR). SCHOHN,  
Gilbert [FR/FR]; 9, avenue de l'Europe, F-68590 Saint-  
Hyppolyte (FR). SCHU, Cyrille [FR/FR]; 11, rue Charles  
Grad, F-68000 Colmar (FR).

(22) Date de dépôt international: 24 juillet 2000 (24.07.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:

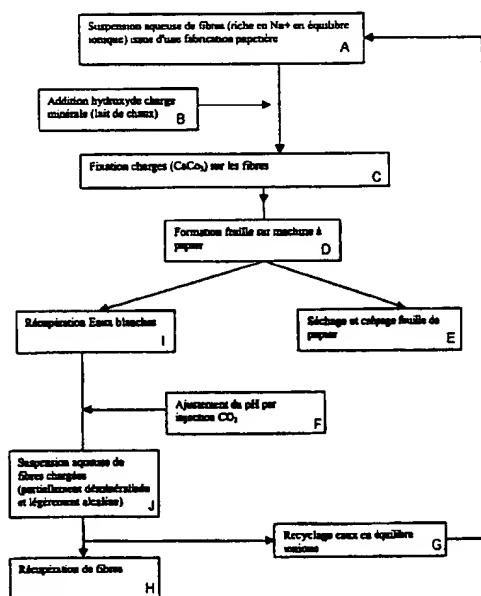
99402058.4

13 août 1999 (13.08.1999) EP

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR FIXING A MINERAL FILLER ON CELLULOSIC FIBRES AND METHOD FOR MAKING A SHEET  
OF PAPER

(54) Titre: PROCEDE POUR FIXER UNE CHARGE MINERALE SUR DES FIBRES CELLULOSIQUES ET PROCEDE DE  
FABRICATION D'UNE FEUILLE DE PAPIER



(57) Abstract: The invention concerns a method for fixing a mineral filler on cellululosic fibres in an aqueous suspension. The invention is characterised in that it consists in using as reaction medium a cellululosic fibre aqueous suspension derived from papermaking, comprising at least hydrogenocarbonates, carbonates or silicates of alkaline and/or alkaline-earth metals and in adding to said reaction medium, a hydroxide of the mineral filler, to precipitate the carbonates or silicates of the mineral filler on the fibres. The invention is particularly useful for making paper.

(57) Abrégé: L'invention concerne un procédé pour fixer une charge minérale sur des fibres cellululosiques en suspension aqueuse. Selon l'invention, ce procédé consiste à utiliser comme milieu réactionnel une suspension aqueuse de fibres cellululosiques issue d'une fabrication papetière, comprenant au moins des hydrogénocarbonates, carbonates ou silicates de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux et à ajouter audit milieu réactionnel, un hydroxyde de la charge minérale, pour précipiter des carbonates ou silicates de la charge minérale sur les fibres. L'invention trouve notamment application dans la fabrication du papier.

WO 01/12899 A1

- A. AQUEOUS FIBRE SUSPENSION (RICH IN Na +  
IN IONIC BALANCE) DERIVED FROM PAPERMAKING  
B. ADDING MINERAL HYDROXIDE FILLER (LIME SLURRY)  
C. FIXING (CaCO<sub>3</sub>) FILLERS ON THE FIBRES  
D. SHEET FORMING ON PAPER MACHINE  
E. DRYING AND CREPING PAPER SHEET  
F. ADJUSTING pH BY CO<sub>2</sub> INJECTION  
G. RECYCLING WATER IN IONIC BALANCE  
H. RECOVERING FIBRES  
I. RECOVERING WHITE WATERS  
J. AQUEOUS SUSPENSION OF FILLED FIBRES  
(PARTIALLY DEMINERALISE AND SLIGHTLY ALKALINE)



(74) Mandataire: CORTIER, Sophie; Fort James France,  
Dépt. Propriété Intellectuelle, 23, boulevard Georges  
Clemenceau, F-92415 Courbevoie Cedex (FR).

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.*

(81) États désignés (national): CA, NO, TR, US.

**Publiée:**

— Avec rapport de recherche internationale.

**PROCEDE POUR FIXER UNE CHARGE MINERALE  
SUR DES FIBRES CELLULOSIQUES  
ET PROCEDE DE FABRICATION D'UNE FEUILLE DE PAPIER**

L'invention concerne un nouveau procédé pour fixer des charges minérales sur des fibres cellulosiques en suspension aqueuse. La fixation des charges minérales par exemple le calcium, sur les fibres peut se faire au moyen d'une réaction chimique entraînant la précipitation d'un composé chimique insoluble par exemple le carbonate de calcium, qui vient se fixer sur les fibres et fibrilles de cellulose. Les fibres cellulosiques sur lesquelles sont solidement fixées ces charges minérales sont utilisées pour la fabrication de papier.

Tout le domaine industriel papetier est concerné. L'invention peut en effet s'appliquer à la fabrication des papiers habituellement chargés en matières minérales tels que les papiers d'impression et écriture comme le papier couché, les papiers de presse comme le papier journal et le papier couché léger (destiné aux magazines), les papiers minces comme le papier à cigarettes.

L'invention peut également s'appliquer à la fabrication d'autres types de papiers tels que les papiers absorbants à usage sanitaire et domestique qui ne sont pas classiquement chargés en matières minérales.

Les fibres cellulosiques sont des fibres papetières, courtes ou longues. Les suspensions aqueuses de fibres sont préparées à partir de tout type de pâte : pâte chimique, blanchie ou écrue, pâte mécanique ou thermomécanique ou les mélanges de ces différentes pâtes. La pâte peut aussi être obtenue par un procédé de désencrage de vieux papiers ou papiers de récupération.

On peut directement ajouter des charges minérales dans la fabrication d'une feuille de papier.

Parmi les charges minérales classiquement ajoutées, les carbonates de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), naturels ou synthétiques, sont le plus souvent utilisés. On les ajoute aux fibres papetières pour améliorer les caractéristiques et propriétés des produits papetiers. Les charges minérales peuvent fournir différentes propriétés au papier. Du fait de leur structure cristalline et leur morphologie particulière, elles apportent au papier, la blancheur, l'opacité, améliore l'épaisseur etc... Elles sont d'une utilisation intéressante sur le plan économique, diminuant le coût des matières premières, étant moins chères que les fibres.

Mais toute la difficulté réside dans la fixation de ces charges aux fibres cellulosiques et en particulier dans la solidité de la liaison charges-fibres. Habituellement, les charges ne restent pas au contact des fibres lors du procédé de fabrication d'une feuille de papier. En effet, les particules fines minérales ont

tendance à ne pas rester dans le matelas fibreux formé par la feuille et une partie de ces particules se retrouve dans les eaux du procédé, récupérées et/ou rejetées.

Ce phénomène est classique lors de la fabrication de papiers absorbants tels que la ouate de cellulose, qui sont des papiers de faible grammage fabriqués à grande vitesse soit par un procédé conventionnel, c'est-à-dire séchés et crêpés, soit par un procédé utilisant un séchage par soufflage traversant.

En outre, dans le cas où une partie des charges minérales est retenue dans le matelas fibreux, elles se répartissent de manière irrégulière dans l'épaisseur de la feuille de papier.

Afin de résoudre ce problème, on a ajouté des agents de rétention pour mieux retenir les charges minérales sur les fibres.

Depuis 1945, de nombreuses publications et brevets antérieurs décrivent des procédés de précipitation de charges minérales sur des fibres afin d'améliorer la rétention des charges et éviter l'addition d'agents de rétention. Ces procédés reposent sur des réactions chimiques telles que des réactions d'addition ou de double décomposition. Certains procédés visent plus particulièrement la précipitation de charges minérales dans la partie creuse des fibres afin de ne pas modifier les propriétés mécaniques des fibres et donc du papier, qui sont généralement diminuées par la présence des charges.

En règle générale, le procédé de fixation consiste à introduire dans une suspension aqueuse relativement concentrée en fibres, un premier réactif à base de l'un des cations formant le futur précipité, par exemple l'oxyde de calcium ou l'hydroxyde de calcium ou de la chaux éteinte.

Suivant les procédés décrits par les demandes de brevet JP-A-60-297382 (HOHUETSU SEISHI) et FR-B1-2 689 530 (AUSSEDAT REY), après la dilution de la suspension aqueuse concentrée en fibres et en hydroxyde de calcium, on injecte du gaz carbonique pour précipiter le carbonate de calcium.

La demande internationale WO 92/15754 propose au contraire d'injecter le dioxyde de carbone sous pression au contact de la suspension aqueuse de fibres très concentrée pour fixer les précipités à la fois à l'intérieur des fibres, sur les parties creuses internes des fibres, et dans les parois des fibres.

D'autres demandes de brevet ou brevets révèlent des procédés plus complexes à base de sels de calcium. Une étape supplémentaire est prévue pour éliminer l'un des produits de la réaction de double décomposition. C'est le cas des brevets américains US 4 510 020 (GREEN) et US 2 583 548 (GRAIG).

Ce dernier brevet décrit un procédé consistant à d'abord imprégner les fibres de chlorure de calcium, puis faire réagir ce sel avec du carbonate de sodium et effectuer ensuite un lavage afin d'éliminer le chlorure de sodium.

Le brevet américain US 3 029 181 (THOMSEN) divulgue un procédé similaire utilisant du carbonate d'ammonium.

Un grand nombre de charges minérales, précipitables suivant un procédé utilisant une réaction du type double décomposition, sont données dans la description de la demande internationale WO 91/04138.

Mais tous les procédés de précipitation connus et décrits antérieurement font appel à des moyens chimiques et physiques qui nécessitent des étapes annexes de préparation, telles que la solubilisation des réactifs utilisés, la dilution ou la concentration des suspensions aqueuses de fibres, la filtration ou le lavage pour créer les conditions de précipitation.

Ces étapes alourdissent considérablement les procédés de fabrication du papier.

En effet, il est nécessaire d'ajouter des équipements industriels périphériques afin de mettre en œuvre ces étapes : bacs de mélange, réacteurs à forte agitation fonctionnant en discontinu, filtres, etc...

Les temps de réactions chimiques souvent longs impliquent l'utilisation de tels équipements. De ce fait, il est généralement nécessaire de construire une unité de production pour la préparation de fibres chargées, à côté des installations classiques pour la mise en œuvre du procédé de fabrication du papier.

Par conséquent, les procédés de l'art antérieur décrits précédemment ne sont pas habituellement utilisés industriellement et ne peuvent pas concurrencer les préparations "ex situ" des charges.

La plupart des procédés actuels de fabrication de papier continuent d'utiliser des suspensions de matières minérales déjà préparées avant leur adjonction à la suspension de fibres. Dans ce cas, des agents de rétention sont incorporés afin de retenir les charges sur les fibres au cours du procédé de fabrication du papier.

L'invention a pour but de proposer un procédé qui permette de résoudre les problèmes rencontrés avec les procédés de l'art antérieur.

L'invention a pour but de supprimer l'addition d'agents de rétention et d'éliminer toute étape annexe de préparation afin d'intégrer la fixation des charges en ligne ou "in situ" dans le procédé général de fabrication du papier.

Pour ce faire, l'invention a pour solution d'utiliser comme milieu réactionnel les eaux du procédé de fabrication du papier, à savoir l'eau contenue dans la suspension aqueuse de fibres, pour l'étape de fixation des charges minérales sur les fibres cellulosiques.

En effet, ces eaux sont un réservoir d'ions et de minéraux qui peuvent potentiellement précipiter.

L'invention consiste donc à utiliser ce réservoir d'ions présents en équilibre ionique dans la suspension aqueuse de fibres. On considère que l'ensemble des eaux du procédé de fabrication du papier forme un seul milieu réactionnel de précipitation.

Dans la description qui suit, on définira ces eaux par l'expression "une suspension aqueuse de fibres cellulosiques issue d'une fabrication papetière".

Ce nouveau procédé permet une intégration en ligne de l'étape de précipitation des charges minérales sur les fibres dans le procédé plus général de fabrication du papier. Il utilise toute la quantité des eaux du procédé sans les traiter particulièrement. Il est tout à fait applicable industriellement et évite l'utilisation d'agents supplémentaires de rétention.

Selon une caractéristique essentielle de l'invention, le procédé pour fixer une charge minérale sur des fibres cellulosiques en suspension aqueuse, consiste à utiliser comme milieu réactionnel une suspension aqueuse de fibres cellulosiques issue d'une fabrication papetière, comprenant au moins des hydrogénocarbonates, carbonates ou silicates de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux et à ajouter audit milieu réactionnel, un hydroxyde de la charge minérale, pour précipiter des carbonates ou silicates de la charge minérale sur les fibres.

Selon une caractéristique préférée de l'invention, la suspension aqueuse de fibres cellulosiques comprend des hydrogénocarbonates de sodium.

Selon une autre caractéristique de l'invention, la suspension aqueuse de fibres cellulosiques comprend de plus des hydrogénocarbonates de calcium et/ou de magnésium.

Selon encore une caractéristique de l'invention, le titre alcalimétrique complet de la suspension aqueuse est compris entre 2 et 30° F.

Selon une autre caractéristique de l'invention, l'hydroxyde de la charge minérale est un hydroxyde de calcium.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une feuille de papier.

Selon une caractéristique essentielle de l'invention, ce procédé consiste à :

a) préparer ou fournir une composition de fabrication à base d'eau et d'une pâte de fibres papetières chimique blanchie ou écrue, d'une pâte mécanique ou thermomécanique, ou de leurs mélanges, comprenant en équilibre ionique au moins des ions de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux et des ions hydrogénocarbonates, carbonates ou silicates ;

b) ajouter à ladite composition de fabrication, un hydroxyde d'une charge minérale pour fixer ladite charge minérale sur les fibres papetières, et

c) former une feuille de papier humide sur une machine à papier à partir des fibres papetières ainsi chargées en suspension et sécher ladite feuille.

Selon une caractéristique supplémentaire de l'invention, le procédé consiste de plus à :

d) récupérer les eaux d'égouttage de l'étape c) et injecter dans celles-ci un gaz comprenant du dioxyde de carbone pour neutraliser et stabiliser le pH desdites eaux, et

e) recycler les eaux ainsi traitées dans la composition de fabrication de l'étape a).

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, la composition de fabrication est obtenue à partir d'une pâte issue d'un procédé de désencrage de vieux papiers.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui suit, illustrée par le dessin annexé dans lequel :

- la figure 1 représente le schéma fonctionnel d'un procédé de fabrication d'une feuille de papier selon l'invention.

L'invention repose donc sur l'utilisation des eaux issues de la fabrication de la pâte ou du papier à l'intérieur du procédé de fabrication du papier, comme réservoir d'ions et même de charges minérales, potentiellement précipitables.

Généralement, les eaux présentes dans un procédé de fabrication de papier, telles que la composition de fabrication qui est une suspension aqueuse de fibres cellulosiques, comprennent un grand nombre d'ions en équilibre ionique. Les plus fréquents sont les suivants :  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $HCO_3^-$  (ions hydrogénocarbonates),  $CO_3^{2-}$  (ions carbonates),  $(nSiO_2)O^{2-}$  (ions silicates),  $Na^+$  (ion sodium),  $Ca^{2+}$  (ion calcium),  $Mg^{2+}$  (ion magnésium).

Ces eaux comprennent également du dioxyde de carbone provenant soit du dioxyde de carbone atmosphérique, soit des eaux de la nappe souterraine ou nappe phréatique qui sont utilisées dans la suspension, soit d'une neutralisation chimique par du dioxyde de carbone industriel ou récupéré.

Les eaux contiennent donc habituellement des carbonates ( $CO_3^{2-}$ ), des hydrogénocarbonates ( $HCO_3^-$ ), et du dioxyde de carbone dissous, selon la valeur du pH.

Les eaux récupérées ou recyclées dans les procédés de fabrication du papier contiennent des ions minéraux. Dans le cas particulier des eaux issues d'un procédé de désencrage, les ions sodium sont en quantités plus importantes et sont sous la forme d'hydrogénocarbonates lorsque les neutralisations inhérentes au procédé de désencrage sont effectuées à partir de dioxyde de carbone. Dans ce cas, le rapport molaire des ions sodium par rapport à d'autres ions de métaux alcalino-terreux, est souvent supérieur à deux. L'ion sodium participe de ce fait de manière très active aux équilibres ioniques.

D'une manière générale, la suspension aqueuse de fibres cellulosiques issue d'une fabrication papetière comprend :

- entre 20 et 1000 ppm (parties par million) d'ions sodium,
- entre 5 et 200 ppm d'ions calcium, et
- entre 5 et 200 ppm d'ions magnésium.

Les cations sont équilibrés en majorité par la présence des ions hydrogénocarbonates. Celle-ci est mesurée par le titre alcalimétrique complet (ou TAC). Ce titre est compris entre 2 et 30° F. Les eaux issues d'un procédé de désencrage de vieux papiers, se caractérisent par un TAC relativement élevé, du fait de la présence d'une quantité importante d'ions sodium en équilibre avec les ions hydrogénocarbonates.

Des exemples de composition de suspension aqueuse de fibres cellulosiques pouvant être utilisées dans l'invention, sont donnés ci-après.

Une suspension aqueuse de fibres obtenue à partir de pâte vierge et d'eaux provenant de nappe souterraine, a la composition suivante :

- 20 à 100 ppm ou plus d'ions sodium
- 8 à 20 ppm ou plus d'ions magnésium
- 20 à 80 ppm ou plus d'ions calcium
- 100 à 400 ppm ou plus de dioxyde de carbone sous la forme de dioxyde de carbone dissous, ions carbonates et ions hydrogénocarbonates.

Une suspension aqueuse de fibres obtenue à partir des eaux issues d'un procédé de désencrage, a la composition suivante :

- 150 à 250 ppm ou plus d'ions sodium
- 20 à 80 ppm ou plus d'ions calcium
- 8 à 20 ppm ou plus d'ions magnésium
- 200 à 800 ppm ou plus de dioxyde de carbone sous la forme de dioxyde de carbone dissous, ions carbonates et ions hydrogénocarbonates.

L'invention propose d'utiliser les équilibres ioniques de la suspension aqueuse à base de fibres cellulosiques pour fixer des charges minérales sur les fibres par insolubilisation ou précipitation.

Elle vise plus particulièrement l'utilisation des propriétés des ions hydrogénocarbonates de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux qui, en présence d'un hydroxyde de calcium (l'unique réactif), réagissent pour former un précipité de carbonate de calcium qui vient se fixer sur les fibres et fibrilles de cellulose.

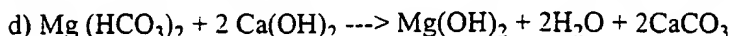
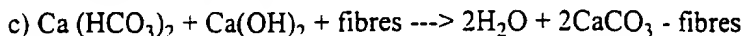
Plus précisément, l'invention consiste à utiliser les ions hydrogénocarbonates en équilibre avec les ions sodium, et à un degré moindre avec les ions calcium et magnésium comme source d'ions carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), afin de précipiter un complexe à base essentiellement de carbonate de calcium par addition d'hydroxyde de calcium.

Entre autres, les réactions suivantes se réalisent après addition d'hydroxyde de calcium, au contact des fibres cellulosiques :

- a)  $2\text{Na HCO}_3 + \text{Ca (OH)}_2 + \text{fibres} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 - \text{fibres}$
- b)  $\text{Na}_2 \text{CO}_3 + \text{Ca (OH)}_2 \rightarrow 2 \text{Na OH} + \text{CaCO}_3$



Les réactions secondaires suivantes peuvent également apparaître :



D'autres composés peuvent également précipiter sous la forme de silicates ou de carbonates métalliques selon la composition des eaux utilisées, et venir se fixer sur les fibres.

L'hydroxyde de calcium est ajouté sous forme soluble ou de préférence sous forme de lait (lait de chaux) très concentré. Le lait comprend des particules d'hydroxyde de calcium d'un diamètre moyen inférieur à 6  $\mu\text{m}$ .

Le volume d'hydroxyde de calcium ajouté sous forme de lait, peut être très faible, dans un rapport pouvant aller jusqu'à 1 pour 1000. Cette concentration facilite l'intégration de cette étape en ligne, dans le procédé de fabrication du papier et a surtout un effet bénéfique sur la répartition des cristaux sur l'ensemble des fibres. En effet, grâce à la réaction quasi instantanée de ce faible volume avec la suspension des fibres, on a une forte basicité temporaire concentrée au contact des fibres, qui favorise l'accrochage chimique du précipité sur les fibres.

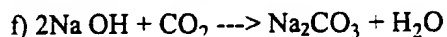
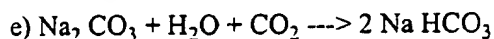
Une fois la réaction de précipitation terminée, le pH de la suspension aqueuse de fibres est généralement modifié ainsi que les conditions ioniques propres à la formation de la feuille. Il est donc éventuellement nécessaire d'ajuster le pH en le neutralisant et le stabilisant.

Pour ce faire, on ajoute un acide tel que du dioxyde de carbone pour amener le pH à la valeur souhaitée. Ceci n'a pas d'influence notable sur les composés précipités.

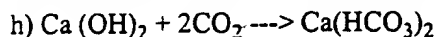
Cette addition de dioxyde de sodium permet en outre de régénérer des hydrogénocarbonates alcalins. La suspension aqueuse retrouve ainsi un équilibre ionique.

Industriellement, on peut injecter des gaz contenant du dioxyde de carbone récupéré des gaz de combustion de chaudière par exemple, éventuellement enrichi de dioxyde de carbone pur. En effet, en milieu alcalin, le dioxyde de carbone dilué réagit instantanément.

Les réactions suivantes s'effectuent :



Et si le gaz est ajouté en excès, les réactions suivantes se produisent :



L'ensemble de ces réactions permet donc de stabiliser le pH aux valeurs souhaitées.

Il est à noter que les ions sodium, recyclés avec les eaux issues d'une fabrication papetière, ont une fonction essentielle. Ils fournissent d'abord des ions hydrogénocarbonates pour la précipitation instantanée du carbonate de calcium

(réaction a)), puis captent de manière instantanée les ions hydrogénocarbonates provenant du dioxyde de carbone injecté (réaction e)) afin de stabiliser le pH et régénérer les équilibres ioniques.

Au moyen du procédé selon l'invention, on peut fixer beaucoup de minéraux au contact des fibres et participer à une amélioration du recyclage des eaux issues des procédés de fabrication du papier.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une feuille de papier intégrant parmi ses étapes essentielles, une étape de fixation de charges minérales sur les fibres, telle que décrite précédemment.

Ce procédé est illustré par le schéma fonctionnel de la figure 1.

De manière classique, un procédé de fabrication d'une feuille de papier consiste à :

- préparer ou fournir une composition de fabrication à base d'eau et d'une pâte de fibres papetières chimique blanchie ou écrue, d'une pâte mécanique ou thermo-mécanique, ou de leurs mélanges, et
- former une feuille de papier en déposant les fibres sur une toile pour former une nappe de fibres qui, dans le cas du papier en ouate de cellulose, est ensuite séchée de manière conventionnelle sur un cylindre chauffé ou encore Yankee puis crêpée, ou séchée suivant un procédé dit de soufflage traversant.

La composition de fabrication de départ comprend en équilibre ionique au moins des ions de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux, et des ions hydrogénocarbonates, carbonates ou silicates.

De préférence, la composition de fabrication comprend en équilibre des ions hydrogénocarbonates et des ions sodium et alcalino-terreux.

Selon l'invention, le procédé de fabrication d'une feuille de papier comprend après l'étape de préparation ou de fourniture de la composition de fabrication, une étape d'addition d'un hydroxyde d'une charge minérale pour fixer la charge minérale sur les fibres papetières, avant l'étape de formation de la feuille.

Le cas échéant, afin de neutraliser et stabiliser le pH de la composition de fabrication après fixation de la charge minérale, un gaz contenant du dioxyde de carbone est injecté.

Cet ajustement du pH peut avoir lieu dans la suspension aqueuse de fibres où les charges minérales sont fixées sur les fibres, avant la formation de la feuille.

Mais industriellement, cet ajustement a lieu de préférence après la formation de la feuille, dans les eaux blanches ou eaux d'égouttage récupérées lors de l'étape de formation de la feuille. Ces eaux d'égouttage contiennent des fibres fines et des charges minérales.

On injecte alors le gaz contenant du dioxyde de carbone dans le silo des eaux d'égouttage. Les fibres sont ensuite récupérées à raison d'environ 5 % et les eaux

regénérées sur le plan ionique comportant à nouveau des ions hydrogénocarbonates sont recyclées à raison de 95 % dans la composition de fabrication de départ.

Les étapes relatives au procédé de fixation des charges minérales sur les fibres sont donc intégrées dans le procédé "in situ" de fabrication d'une feuille de papier sans modification de l'équipement ni installations supplémentaires.

De ce fait, ce procédé est très avantageux et permet de fixer des charges minérales sur les fibres directement au cours du procédé de fabrication d'une feuille de papier.

Les exemples qui suivent résultent d'essais en laboratoire et illustrent le procédé de fixation d'une charge minérale sur des fibres papetières à partir de suspensions aqueuses de différentes origines.

#### Exemple 1

On prépare une suspension aqueuse de fibres cellulosiques à partir de fibres vierges mises en suspension dans une eau de nappe phréatique.

Dans un réacteur de 100 litres, on introduit 100 litres de la suspension aqueuse de fibres ayant la composition chimique suivante : (ppm = parties par million)

- Fibres : 2300 ppm
- Hydrogénocarbonates : 210 ppm
- Calcium : 60 ppm
- Sodium : 25 ppm
- Magnésium : 8 ppm
- Dioxyde de carbone dissous : 5 ppm

Le pH est voisin de 8.

Puis sous agitation moyenne, on ajoute 100 grammes d'un lait de chaux concentré à 20 %, soit 20 g de  $\text{Ca}(\text{HO})_2$  ou 10,8 g de calcium. Les particules d'hydroxyde de calcium ont un diamètre moyen inférieur à 6 microns. En moins de 60 secondes, le pH se stabilise vers 10,7.

Après précipitation, la suspension aqueuse (sans tenir compte de la très faible dilution) a la composition suivante :

- Fibres : 2300 ppm
- Carbonates de calcium : 305 ppm (fixé sur les fibres et fibrilles de cellulose)
- Hydrogénocarbonates/carbonates : 25 ppm
- Calcium : 45 ppm
- Sodium : 25 ppm
- Magnésium : 5 ppm
- Dioxyde de carbone dissous : traces

On prélève un échantillon pour fabriquer une formette de papier selon la méthode classique (Formette Franck). A partir de cette suspension, on peut fabriquer

des formettes riches en carbonate de calcium fixé. On trouve un taux de rétention proche de 90 %, à partir d'un grammage de 25 g/m<sup>2</sup>, ceci sans ajouter d'agent de rétention. Au-delà de 80 g/m<sup>2</sup>, le taux de rétention devient proche de 100 %. La formette contient environ 11,7 % de carbonate de calcium.

On peut ramener le pH vers des valeurs plus faibles en injectant dans la suspension un gaz contenant 10 % de dioxyde de carbone ou plus, en neutralisant la soude, l'hydroxyde de magnésium et l'hydroxyde de calcium soluble.

Après injection du dioxyde de carbone pour obtenir un pH voisin de 8, la suspension aqueuse a la composition suivante :

- Fibres : 2300 ppm
- Carbonates de calcium : 325 ppm (fixé sur les fibres et fibrilles de cellulose)
- Hydrogénocarbonates/carbonates : 120 ppm
- Calcium : 40 ppm
- Sodium : 25 ppm
- Magnésium : 8 ppm
- Dioxyde de carbone dissous : 30 ppm

De la même manière que précédemment, on peut fabriquer des formettes contenant un peu plus de charges, environ 12,5 %, car le calcium neutralisé s'est déposé sur les fibres. Une injection supplémentaire de dioxyde de carbone permet de retrouver les principales qualités initiales de l'eau, en particulier la composition en calcium et hydrogénocarbonates.

#### Exemple 2 :

On prépare une suspension aqueuse de fibres cellulosiques à partir d'une suspension de fibres issues d'un procédé de recyclage ou désencrage de vieux papiers.

Dans un réacteur de 100 litres, on introduit 100 litres de la suspension ayant la composition suivante : (ppm = parties par million) :

- Fibres : 2300 ppm
- Hydrogénocarbonates : 450 ppm
- Calcium : 60 ppm
- Sodium : 160 ppm
- Magnésium : 8 ppm
- Dioxyde de carbone dissous : 20 ppm

Le pH est voisin de 8.

Puis sous agitation moyenne, on ajoute 100 grammes d'un lait de chaux concentré à 20 %, soit 20 g de Ca(OH)<sub>2</sub> ou 10,8 g de calcium. Les particules

d'hydroxyde de calcium dans le lait de chaux ont un diamètre moyen inférieur à 6 microns.

En moins de 60 secondes, le pH se stabilise vers 9,8.

Après précipitation, la suspension aqueuse (sans tenir compte de la très faible dilution) a la composition suivante :

- Fibres : 2300 ppm
- Carbonates de calcium : 370 ppm (fixé sur les fibres et fibrilles de cellulose)
- Hydrogénocarbonates/carbonates : 250 ppm
- Calcium : 20 ppm
- Sodium : 160 ppm
- Magnésium : 5 ppm
- Dioxyde de carbone dissous : traces

On prélève un échantillon pour fabriquer une formette de papier selon la méthode classique (Formette Franck). A partir de cette suspension, on peut fabriquer des formettes, riches en carbonate de calcium fixé. On trouve un taux de rétention proche de 90 %, à partir d'un grammage de 25 g/m<sup>2</sup>, ceci sans ajouter d'agent de rétention. Au-delà de 80 g/m<sup>2</sup>, le taux de rétention devient proche de 100 %. La formette contient environ 13,5 % de carbonate de calcium.

On peut ramener le pH vers des valeurs plus faibles en injectant dans la suspension un gaz contenant 10 % de dioxyde de carbone ou plus, en neutralisant les éléments alcalins, essentiellement la soude.

#### Exemple 3 :

On prépare une suspension aqueuse de fibres cellulosiques à partir d'une composition de fabrication contenant de l'hydrogénocarbonate de sodium.

Dans un réacteur de 100 litres, on introduit 100 litres de la suspension ayant la composition chimiques suivante : (ppm = parties par million).

- Fibres : 2280 ppm
- Hydrogénocarbonates : 950 ppm
- Calcium : 65 ppm
- Sodium : 300 ppm
- Dioxyde de carbone dissous : 5 ppm

Le pH est voisin de 8,4.

Puis sous agitation moyenne, on ajoute 100 grammes d'un lait de chaux concentré à 20 %, soit 20 g de Ca(OH)<sub>2</sub> ou 10,8 g de calcium.

Le pH se stabilise rapidement vers 8,8.

Après précipitation, la suspension aqueuse (sans tenir compte de la très faible dilution) a la composition suivante :

- Fibres : 2300 ppm

- Carbonates de calcium : 420 ppm (fixé sur les fibres et fibrilles de cellulose)
- Hydrogénocarbonates/carbonates : 700 ppm
- Calcium : 3 ppm
- Sodium : 300 ppm
- Dioxyde de carbone dissous : traces

On prélève un échantillon pour fabriquer une formette de papier selon la méthode classique (Formette Franck). A partir de cette suspension, on peut fabriquer des formettes, et selon le taux de rétention des particules fines de cellulose riches en carbonate de calcium fixé, on trouve un taux de rétention des charges minérales proche de 90 %, à partir d'un grammage de 25 g/m<sup>2</sup>, ceci sans ajouter d'agent de rétention. Au-delà de 80 g/m<sup>2</sup>, le taux de rétention devient proche de 100 %. La formette contient environ 15 % de carbonate de calcium.

Si l'on souhaite obtenir un pH inférieur à 8, on injecte du dioxyde de carbone dilué dans l'air jusqu'à 10 %. On récupère le dioxyde de carbone des fumées de combustion de chaudière. Le dioxyde de carbone reforme essentiellement de l'hydrogénocarbonate de sodium.

## REVENDICATIONS

1) Procédé pour fixer une charge minérale sur des fibres cellulosiques en suspension aqueuse, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser comme milieu réactionnel une suspension aqueuse de fibres cellulosiques issue d'une fabrication papetière, comprenant au moins des hydrogénocarbonates, carbonates ou silicates de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux et à ajouter audit milieu réactionnel, un hydroxyde de la charge minérale, pour précipiter des carbonates ou silicates de la charge minérale sur les fibres.

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la suspension aqueuse de fibres cellulosiques comprend des hydrogénocarbonates de sodium.

3) Procédé selon la revendication 2, caractérisée en ce que la suspension aqueuse de fibres cellulosiques comprend de plus des hydrogénocarbonates de calcium et/ou de magnésium.

4) Procédé selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que le titre alcalimétrique complet de la suspension aqueuse est compris entre 2 et 30° F.

5) Procédé selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que la suspension aqueuse comprend entre 20 et 1000 ppm d'ions sodium ( $\text{Na}^+$ ).

6) Procédé selon l'une des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que la suspension aqueuse comprend entre 5 et 200 ppm d'ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et/ou entre 5 et 200 ppm d'ions magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ).

7) Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'hydroxyde de la charge minérale est un hydroxyde de calcium.

8) Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'hydroxyde de calcium est ajouté sous forme de lait concentré ou sous forme soluble.

9) Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit lait comprend des particules d'hydroxyde de calcium d'un diamètre moyen inférieur à 6  $\mu\text{m}$ .

10) Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'après l'étape de précipitation des carbonates ou silicates de la charge minérale sur les fibres, on injecte dans la suspension aqueuse, un gaz comprenant du dioxyde de carbone afin de neutraliser et stabiliser le pH de la suspension aqueuse de fibres cellulosiques.

11) Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la suspension aqueuse de fibres cellulosiques issue d'une fabrication papetière est obtenue à partir d'une pâte de fibres papetières chimique blanchie ou écrue, d'une pâte mécanique ou thermomécanique ou de leurs mélanges.

12) Procédé de fabrication d'une feuille de papier, caractérisé en ce qu'il consiste à :

a) préparer ou fournir une composition de fabrication à base d'eau et d'une pâte de fibres papetières chimique blanchie ou écrue, d'une pâte mécanique ou thermomécanique, ou de leurs mélanges, comprenant en équilibre ionique au moins des ions de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux, et des ions hydrogénocarbonates, carbonates ou silicates ;

b) ajouter à ladite composition de fabrication, un hydroxyde d'une charge minérale pour fixer ladite charge minérale sur les fibres papetières, et

c) former une feuille de papier humide sur une machine à papier à partir des fibres papetières ainsi chargées en suspension et sécher ladite feuille.

13) Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il consiste de plus à :

d) récupérer les eaux d'égouttage de l'étape c) et injecter dans celles-ci, un gaz comprenant du dioxyde de carbone pour neutraliser et stabiliser le pH desdites eaux, et

e) recycler les eaux ainsi traitées dans la composition de fabrication de l'étape a).

14) Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que la composition de fabrication comprend en équilibre ionique des ions sodium et des ions hydrogénocarbonates.

15) Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que la composition de fabrication est obtenue à partir d'une pâte issue d'un procédé de désencrage de papiers de récupération.



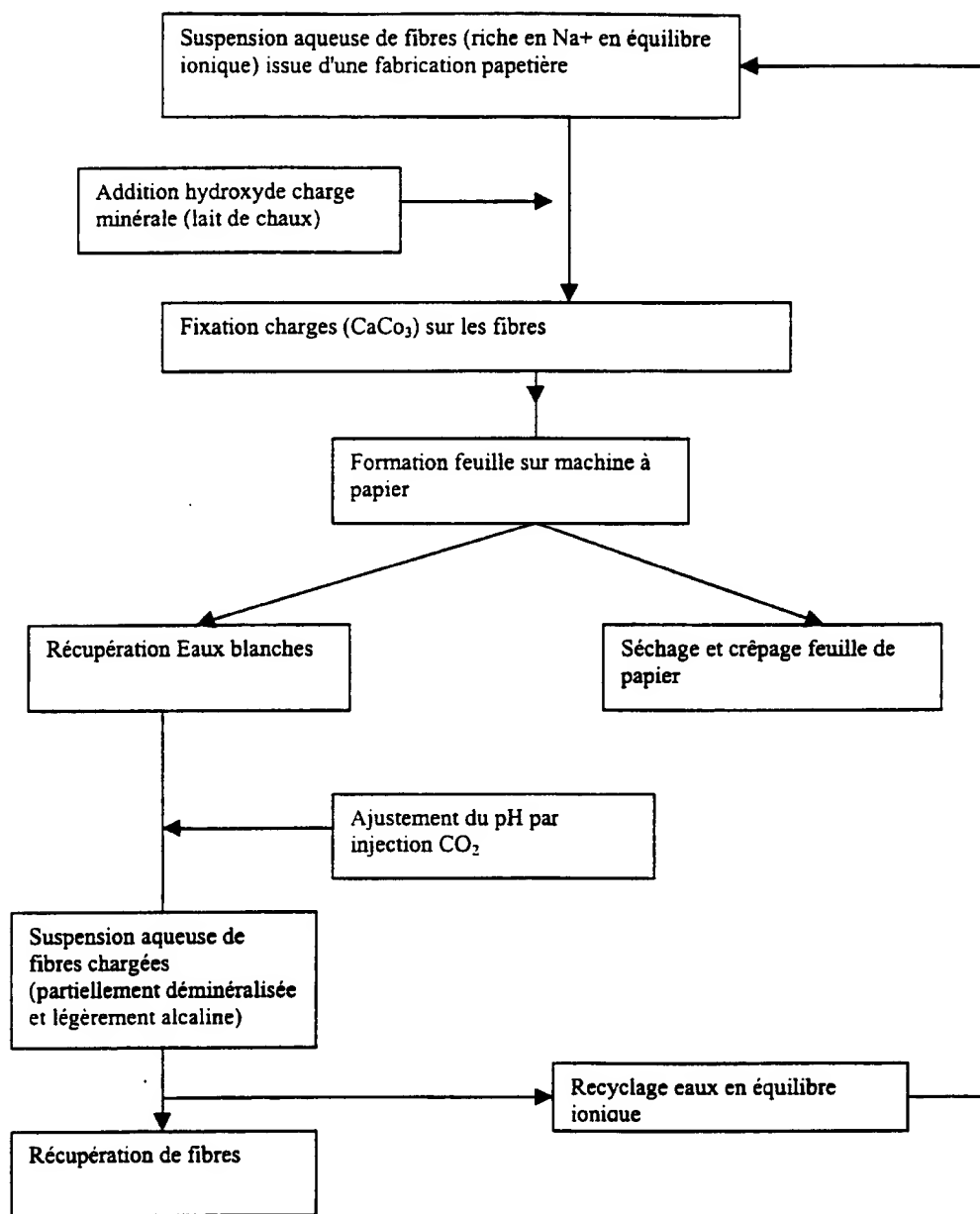


FIGURE 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 00/02123

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D21H17/70 D21C9/00 D21H17/67

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D21H D21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, PAPERCHEM

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 679 220 A (MATTHEW M C ET AL) 21 October 1997 (1997-10-21) column 4, line 31 - line 36 column 7, line 5 - line 23 -----	1,2,7,8, 10-12
A	WO 90 09483 A (MO OCH DOMSJOE AB) 23 August 1990 (1990-08-23) page 4 -page 5 page 6, line 26 -page 7, line 25 -----	1-3,11, 12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "8" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 October 2000

Date of mailing of the international search report

07/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bernardo Noriega, F

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Int: Jonal Application No

PCT/FR 00/02123

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5679220 A	21-10-1997	NONE	
WO 9009483 A	23-08-1990	SE 461860 B	02-04-1990
		AT 135769 T	15-04-1996
		AU 637082 B	20-05-1993
		AU 5084490 A	05-09-1990
		CA 2046285 A,C	14-08-1990
		DE 69026078 D	25-04-1996
		DE 69026078 T	05-09-1996
		EP 0457822 A	27-11-1991
		ES 2084690 T	16-05-1996
		FI 96336 B	29-02-1996
		JP 2840982 B	24-12-1998
		NO 173561 C	29-12-1993
		US 5262006 A	16-11-1993

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der le internationale No

PCT/FR 00/02123

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7    D21H17/70    D21C9/00    D21H17/67		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7    D21H    D21C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, PAPERCHEM		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 679 220 A (MATTHEW M C ET AL) 21 octobre 1997 (1997-10-21) colonne 4, ligne 31 - ligne 36 colonne 7, ligne 5 - ligne 23 ---	1,2,7,8, 10-12
A	WO 90 09483 A (MO OCH DOMSJÖE AB) 23 août 1990 (1990-08-23) page 4 -page 5 page 6, ligne 26 -page 7, ligne 25 -----	1-3,11, 12
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">27 octobre 2000</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">07/11/2000</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018		Fonctionnaire autorisé  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Bernardo Noriega, F</div>

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der Je internationale No

PCT/FR 00/02123

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5679220 A	21-10-1997	AUCUN	
WO 9009483 A	23-08-1990	SE 461860 B	02-04-1990
		AT 135769 T	15-04-1996
		AU 637082 B	20-05-1993
		AU 5084490 A	05-09-1990
		CA 2046285 A,C	14-08-1990
		DE 69026078 D	25-04-1996
		DE 69026078 T	05-09-1996
		EP 0457822 A	27-11-1991
		ES 2084690 T	16-05-1996
		FI 96336 B	29-02-1996
		JP 2840982 B	24-12-1998
		NO 173561 C	29-12-1993
		US 5262006 A	16-11-1993

			111						ddd						
			11						dd						
ww	ww	aaaa	11	eeee	xx	xx	aaaa	nnnnn	dd	eeee	rr	rrr			
ww	w	ww	11	ee	ee	xx	xx	aa	nn	nn	dddd	ee	ee	rrr	rr
wwwwwww		aaaaa	11	eeeeee		xxx		aaaaa	nn	nn	dd	dd	eeeeee	rr	rr
wwwwwww	aa	aa	11	ee		xx	xx	aa	aa	nn	nn	dd	dd	ee	rr
ww	ww	aaa	aa	1111	eeee	xx	xx	aaa	aa	nn	nn	ddd	dd	eeee	rrrr

444	555555	
4444	55	
44	44	55555
44	44	55
4444444	55	
44	55	55
4444	5555	

10/17/01

1:32:33 PM